

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 mars 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/018394 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 17/087

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2003/010083

(22) Date de dépôt international : 22 août 2003 (22.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/10595 23 août 2002 (23.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du  
Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PIEPHO,  
Eberhard [DE/DE]; Finkenhof, 6B, 30627 Hannover  
(DE). WILMET, Vincent [BE/BE]; Venelle des Lauriers,  
7, B-1300 Wavre (BE). BUYLE, Olivier [BE/BE]; Rue du  
Fodia, 13, B-1367 Autre-Eglise (BE).

(74) Mandataires : JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société  
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue  
de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet  
ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de  
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation  
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US  
seulement

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: PENTAFLUOROETHANE PRODUCTION METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE PENTAFLUOROETHANE

(57) Abstract: The invention relates to a pentafluoroethane production method, whereby tetrafluoroethylene is reacted with a hydrofluoride having an organic nitrogenous base at a temperature greater than 100 °C but which does not exceed 160 °C

(57) Abrégé : Procédé pour la fabrication de pentafluoroéthane selon lequel on soumet du tétrafluoroéthylène à une réaction avec un hydrofluorure de base azotée organique à une température supérieure à 100 °C et ne dépassant pas 160 °C.

WO 2004/018394 A2

Procédé de fabrication de pentafluoroéthane

Le pentafluoroéthane (HFC-125) est un hydrofluoroalcane qui est utilisé, entre autres, dans des compositions réfrigérantes.

Il est connu de fabriquer du HFC-125 par hydrofluoruration de précurseurs chlorés tels que le perchloroéthylène ou des hydrochlorofluoroéthanés. Au cours  
5 d'un tel procédé de fabrication, il n'est pas possible d'éviter la formation de chlorofluorocarbones (CFC), en particulier de CFC-115. Les CFC sont soupçonnés d'être impliqués dans la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique. En conséquence, leur teneur dans le HFC-125 doit être réduite à l'issue du procédé de fabrication, ce qui peut s'avérer compliqué et coûteux.

10 La demande de brevet EP-A-634383 décrit entre autres la fabrication de HFC-125 à partir de tétrafluoroéthylène en présence d'un hydrofluorure de base azotée organique. La productivité en HFC-125 est de 40 mmol par heure et par litre de milieu réactionnel.

Il était souhaitable de mettre à disposition un procédé de fabrication de  
15 HFC-125 exempt de CFC-115, avec une productivité améliorée.

L'invention concerne dès lors un procédé pour la fabrication de pentafluoroéthane selon lequel on soumet du tétrafluoroéthylène à une réaction avec un hydrofluorure de base azotée organique à une température supérieure à 100° et ne dépassant pas 160°C.

20 Dans le procédé selon l'invention, la température est souvent supérieure ou égale à 110°C. De préférence, la température est supérieure ou égale à 120°C. Une température supérieure ou égale à environ 130°C donne également de bons résultats. Dans le procédé selon l'invention, la température est souvent inférieure ou égale à 150°C. De préférence, la température est inférieure ou égale à 145°C.  
25 Une température d'environ 140°C donne également de particulièrement bons résultats.

Il a été trouvé de manière surprenante, que le procédé selon l'invention permet de fabriquer du HFC-125 exempt de CFC-115 au départ de  
30 tétrafluoroéthylène, dans des conditions de productivité particulièrement efficaces, sans formation de sous-produits ni dégradation de l'hydrofluorure de base azotée organique. En particulier, le procédé selon l'invention permet

d'augmenter la productivité en HFC-125 par rapport à l'enseignement de l'état de la technique.

La productivité en HFC-125 du procédé selon l'invention est généralement supérieure ou égale à 0,05 mol/h par litre d'hydrofluorure de base azotée organique. Souvent elle est supérieure à 0,1 mol/h/l. Plus souvent elle est  
5 supérieure ou égale à 0,5 mol/h/l. La productivité en HFC-125 peut même être supérieure ou égale à 1 mol/h/l.

Dans le procédé selon l'invention, on met de préférence en œuvre un hydrofluorure d'une base azotée organique répondant à la formule générale (I),  
10  $[B \cdot n HF]$  (I)  
dans laquelle B représente une base azotée organique et n représente un nombre entier ou décimal  $\leq 4$ .

A titre de bases azotées B répondant à la formule (I), on peut mettre en œuvre, par exemple, des amines y compris des hétérocycles azotés. Des  
15 exemples particuliers de bases azotées B répondent à la formule (II)



dans laquelle les résidus R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> peuvent être identiques ou différents et peuvent signifier  
un atome d'hydrogène,  
20 un résidu alkyle avec 1 à 20, de préférence 1 à 12, en particulier 1 à 6 atomes de carbone,  
un résidu alcényle avec 2 à 20, de préférence 2 à 12, en particulier 2 à 6 atomes de carbone,  
un résidu cycloalkyle avec 5 à 7 atomes de carbone,  
25 un résidu cycloalcényle avec 5 à 7 atomes de carbone,  
un résidu arylalkyle avec 7 à 10 atomes de carbone ou  
un résidu aryle avec 6 à 10 atomes de carbone, qui peut encore être substitué par des groupes alkyles en C1-C3 ou alcoxy en C1-C3.  
Sont préférés dans ce cas les résidus d'alkyle, de cycloalkyle, d'aryl-alkyle et  
30 d'aryle cités.

En outre, deux des résidus R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> peuvent former, ensemble avec l'atome d'azote qui les porte, un cycle à 5 à 7 membres, qui peut contenir un atome d'oxygène ou un atome d'azote supplémentaire. Ce cycle présente par conséquent 5 à 7 membres, dont un est l'atome d'azote et les autres sont, de  
35 préférence, des groupes CH<sub>2</sub>. Un des groupes CH<sub>2</sub> peut également être remplacé par un atome d'oxygène ou d'azote, ce cas n'étant cependant pas préféré.

Les résidus R1 à R3 peuvent également former ensemble avec l'atome d'azote qui les porte, deux ou trois cycles à 5 à 7 membres, de préférence saturés, qui peuvent contenir des atomes d'azote supplémentaires, tels que par exemple dans l'hexaméthylènetétramine ou le diazabicyclooctane.

5 En outre, la base azotée B peut être un noyau hétérocyclique à 6 membres qui peut contenir un ou deux atomes d'azote et qui peut également être benz-condensé, par exemple la pyridine, la pyrimidine ou la quinoline.

Des bases azotées B organiques particulièrement préférées sont les amines tertiaires, y compris les N-hétérocycles, avec en tout de 3 à 12 atomes de  
10 carbone. De préférence, l'amine tertiaire est choisie parmi la triméthylamine, la triéthylamine, la tri-n-propylamine, l'isopropyldiéthylamine, la tri-n-butylamine, la N,N-diméthylaniline, la N-méthylpipéridine, la pyridine, la quinoline, la N,N'-tétraméthyléthylène-diamine et l'hexaméthylènetétramine. La tri n-butylamine et la triéthylamine sont particulièrement préférées. La triéthylamine est encore plus  
15 particulièrement préférée.

Le nombre n dans la formule générale (I) signifie la quantité molaire de HF par atome d'azote de la base B et représente un nombre entier ou décimal inférieur ou égal à 4. De préférence, n est un nombre inférieur ou égal à 3,5. De manière plus préférée, n est un nombre inférieur ou égal à 3. Le nombre n  
20 représente généralement un nombre supérieur ou égal à 0,5. De préférence, n est un nombre entier ou décimal, supérieur ou égal à 1, plus particulièrement supérieur ou égal à 1,5. De manière plus préférée, n est un nombre supérieur ou égal à environ 1,8. Un nombre n supérieur ou égal à 2 est plus particulièrement préféré.

25 Ci-dessous, on indique des exemples particuliers d'hydrofluorures de base azotée organique, répondant à la formule (I) pouvant être utilisés dans le procédé conforme à la présente invention :

$[(CH_3)_3N \cdot 2,5 HF]$   
 $[(C_2H_5)_3N \cdot 2,0 HF]$   
30  $[(C_2H_5)_3N \cdot 2,5 HF]$   
 $[(C_2H_5)_3N \cdot 3,0 HF]$   
 $[(n-C_3H_7)_3N \cdot 3,0 HF]$   
 $[(i-C_3H_7)_2(C_2H_5)N \cdot 2,6 HF]$   
 $[(n-C_4H_9)_3N \cdot 2,0 HF]$   
35  $[(n-C_4H_9)_3N \cdot 2,5 HF]$   
 $[(n-C_4H_9)_3N \cdot 3,0 HF]$   
 $[(CH_3)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2 \cdot 4,7 HF]$

$[(CH_2)_6N_4 \cdot 2 HF]$

Dans le procédé selon l'invention, l'utilisation de [triéthylamine · 2,5 HF], [triéthylamine · 2,0 HF] ou de [tributylamine · 2,0 HF] est particulièrement préférée. La [triéthylamine · 2,5 HF] et la [triéthylamine · 2,0 HF] sont tout  
5 particulièrement préférées.

Les hydrofluorures répondant à la formule (I) utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être préparés par réaction directe des amines avec du HF.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre le tétrafluoroéthylène et  
10 l'hydrofluorure de base azotée organique est généralement effectuée à une pression supérieure ou égale à 2 bar. De préférence, la pression est supérieure ou égale à 5 bar. Une pression supérieure ou égale à 7 bar est plus particulièrement préférée.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre le tétrafluoroéthylène et  
15 l'hydrofluorure de base azotée organique est généralement effectuée à une pression inférieure ou égale à 30 bar. De préférence, la pression est inférieure ou égale à 25 bar. Une pression inférieure ou égale à 20 bar est plus particulièrement préférée.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre, par exemple, dans  
20 une colonne à bulles qui peut être constituée d'un métal résistant à la corrosion, de verre de borosilicate ou de matière synthétique ou dans un autoclave réalisé en un matériau approprié. On préfère tout équipement résistant aux réactifs et aux pressions préférées et aux températures préférées décrits plus haut.

En général, l'addition d'un solvant n'est pas nécessaire. En cas de besoin,  
25 on peut toutefois aussi travailler en présence de quantités suffisantes d'un solvant aprotique, tel que le dioxane, le tétrahydrofuranne, l'acétonitrile ou la N-méthylpyrrolidone et la N-N-diméthylformamide.

Dans ce cas, la quantité de solvant n'excède généralement pas 80% en poids du poids total du milieu réactionnel. Souvent, la quantité de solvant  
30 n'excède pas 60% en poids du poids total du milieu réactionnel. Lorsqu'un solvant est mis en œuvre, sa quantité est généralement d'au moins 20% en poids du poids total du milieu réactionnel.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en discontinu ou en continu. De bons résultats ont été obtenus en continu.

Lorsque le procédé selon l'invention est réalisé en discontinu, la durée de la réaction est généralement d'au moins 10 minutes. Souvent, la durée de la réaction est d'au moins 20 minutes. De préférence, elle est d'au moins 30 min. Dans ce cas, la durée de la réaction est généralement d'au plus 100 heures.

- 5 Souvent, la durée de la réaction est d'au plus 30 heures. De préférence, elle est d'au plus 5 heures.

Lorsque le procédé selon l'invention est réalisé en continu, le temps de séjour, défini comme le rapport entre le volume du milieu réactionnel et le débit gazeux total à l'entrée du réacteur, est généralement supérieur ou égal à 5 min.

- 10 Souvent, le temps de séjour est supérieur ou égal à 10 min. De préférence, le temps de séjour est supérieur ou égal à 20 min. Le temps de séjour est généralement inférieur ou égal à 10 h. Souvent, le temps de séjour est inférieur ou égal à 5 h. De préférence le temps de séjour est inférieur ou égal à 3 h.

Au cours de la réaction, particulièrement lorsqu'elle est réalisée en continu, on peut contrôler le rapport entre la base azotée organique et le fluorure d'hydrogène dans l'hydrofluorure de base azotée organique. Ce contrôle peut être réalisé, par exemple, par un traitement d'au moins une fraction du milieu réactionnel avec du fluorure d'hydrogène, en particulier par des ajouts discontinus ou par un ajout en continu de fluorure d'hydrogène au milieu réactionnel.

- 15 Dans une variante, on peut soutirer une fraction du milieu réactionnel comprenant de l'hydrofluorure de base azotée organique, soumettre hors du réacteur au moins une partie de cette fraction à un traitement avec du fluorure d'hydrogène, puis recycler au moins une partie de la fraction traitée au milieu réactionnel.

Lorsqu'on contrôle le rapport entre la base azotée organique et le fluorure d'hydrogène dans l'hydrofluorure de base azotée organique, on vise généralement à ce que globalement, le nombre  $n$  dans l'hydrofluorure de base azotée organique dans le milieu réactionnel en cours de réaction n'atteigne pas une valeur inférieure à 70% de sa valeur initiale. Souvent, on effectue ce traitement de manière à ce que le nombre  $n$  n'atteigne pas une valeur inférieure à 80% de sa valeur initiale. De préférence, on veille à ce que le nombre  $n$  n'atteigne pas une valeur inférieure à 90% de sa valeur initiale.

- 20 Le cas échéant, on veille généralement à ce que le nombre  $n$  dans l'hydrofluorure de base azotée organique dans le milieu réactionnel en cours de réaction ne dépasse pas 150% de sa valeur initiale.

L'isolement du HFC-125 peut être effectué par exemple par distillation, ou par détente et par condensation.

Le HFC-125 obtenu selon le procédé selon l'invention est généralement directement totalement exempt de CFC-115.

5 L'invention concerne dès lors aussi un procédé de fabrication d'un mélange réfrigérant exempt de CFC-115 (chloropentafluoroéthane) selon lequel

(a) on fabrique du HFC-125 exempt de CFC-115 selon le procédé selon l'invention ;

10 (b) on mélange le HFC-125 avec au moins un autre hydrofluoroalcane choisi parmi le HFC-32 (difluorométhane), le HFC-134a (1,1,1,2-tétrafluoroéthane) et le HFC-143a (1,1,1-trifluoroéthane).

Dans un autre aspect, l'invention concerne une composition réfrigérante exempte de CFC-115 comprenant du HFC-125 et au moins un autre hydrofluoroalcane choisi parmi le HFC-32, le HFC-134a et le HFC-143a.

15 Dans encore un autre aspect l'invention concerne un procédé de fabrication d'un mélange de gaz stérilisant exempt de CFC-115 selon lequel

(a) on fabrique du HFC-125 exempt de CFC-115 selon le procédé selon l'invention

20 (b) on mélange le HFC-125 avec au moins du HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane et au moins un oxyde d'alkylène.

L'invention concerne aussi un mélange de gaz stérilisant exempt de CFC-115 comprenant du HFC-125, au moins du HFC-227ea et au moins un oxyde d'alkylène.

L'oxyde d'éthylène est préféré à titre d'oxyde alkylène.

25 Au sens de la présente invention on entend désigner par « exempt de CFC-115 » une teneur en CFC-115 inférieure ou égale à 10 mg/kg, voire 5 mg/kg. Par « totalement exempt de CFC-115 » on entend désigner une teneur en CFC-115 inférieure à la limite de détection CPV.

30 Les exemples suivants entendent illustrer le procédé selon l'invention sans toutefois le limiter.

#### Exemples 1 à 4

35 Dans un autoclave de 500 ml en acier Inox 316 équipé d'un agitateur, on a introduit 200g d'hydrofluorure de base azotée indiqué dans le tableau ci-dessous et environ 2 g de limonène. Le système a été chauffé à la température de réaction et la quantité indiquée de tétrafluoroéthylène pur a été introduite de manière à atteindre la pression initiale de la réaction. On a effectué des prélèvements en

phase liquide et gaz afin de déterminer le rendement en HFC-125 par analyse CPV (chromatographie en phase vapeur).

Exemple	Hydrofluorure de base azotée organique	T (°C)	TFEe (g)	Pression initiale (bar)	Productivité en HFC-125 (mol par heure et par litre d'hydrofluorure de base azotée organique)
1	$[(C_2H_5)_3N \cdot 2,0 HF]$	120	9	10,9	0,76
2	$[(C_2H_5)_3N \cdot 2,0 HF]$	140	8,5	12,8	1,70
3	$[(C_2H_5)_3N \cdot 2,5 HF]$	120	9,4	10	0,47
4	$[(n-C_4H_9)_3N \cdot 2,0 HF]$	120	8,7	10	0,18

TFEe : tétrafluoroéthylène mis en œuvre

- 5 Le HFC-125 obtenu ne contenait pas de CFC-115. Aucune décomposition de l'hydrofluorure de base azotée n'a été observée.

#### Exemple 5

- 10 Dans un autoclave de 500 ml, on a introduit 200 ml de complexe  $(n-C_4H_9)_3N \cdot 2,5HF$ . Le système a été chauffé à 120°C et du tétrafluoroéthylène (37% en volume, dilué dans de l'hélium) a été introduit en continu. Le débit d'alimentation était de 92 mmol de tétrafluoroéthylène/heure. La pression était de 20 bar. Le temps de séjour était de 2h. La phase gaz sortant du réacteur a été analysée par CPV (chromatographie en phase vapeur). La productivité en HFC-125 était de 0.17 mol par heure et par litre de complexe.

15 L'essai a été poursuivi pendant 550 h sans signe de désactivation en ajoutant régulièrement du HF pour maintenir un rapport molaire  $HF/(n-C_4H_9)_3N$  moyen de 2,4.

- 20 Aucun sous-produit n'a été détecté au cours de l'essai. Le produit obtenu était exempt de CFC-115.



## REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la fabrication de pentafluoroéthane selon lequel on soumet du tétrafluoroéthylène à une réaction avec un hydrofluorure de base azotée organique à une température supérieure à 100°C et ne dépassant pas 160°C.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel la température est de 110 à 150°C.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 dans lequel la température est de 120 à 140°C.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la pression est maintenue de 2 à 30 bar.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'hydrofluorure de base azotée organique répond à la formule générale  $[B \cdot nHF]$  dans laquelle B désigne la base azotée organique et n désigne un nombre entier ou décimal inférieur ou égal à 4.
- 6 - Procédé selon la revendication 5 dans lequel n désigne un nombre inférieur ou égal à 3.
- 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6 dans lequel n désigne un nombre supérieur ou égal à 2.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la base azotée organique est choisie parmi la triéthylamine et la tri n-butylamine.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel la base azotée organique est la triéthylamine.
- 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la réaction est réalisée en continu.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 mars 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/018394 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 17/087, 19/08

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2003/010083

(22) Date de dépôt international : 22 août 2003 (22.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/10595 23 août 2002 (23.08.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du  
Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PIEPHO,  
Eberhard [DE/DE]; Finkenhof, 6B, 30627 Hannover  
(DE). WILMET, Vincent [BE/BE]; Venelle des Lauriers,  
7, B-1300 Wavre (BE). BUYLE, Olivier [BE/BE]; Rue du  
Fodia, 13, B-1367 Autre-Eglise (BE).

(74) Mandataires : JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société  
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue  
de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet  
ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de  
la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation  
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 22 avril 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: PENTAFLUOROETHANE PRODUCTION METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE PENTAFLUOROETHANE

(57) Abstract: The invention relates to a pentafluoroethane production method, whereby tetrafluoroethylene is reacted with a hydrofluoride having an organic nitrogenous base at a temperature greater than 100 °C but which does not exceed 160 °C

(57) Abrégé : Procédé pour la fabrication de pentafluoroéthane selon lequel on soumet du tétrafluoroéthylène à une réaction avec un hydrofluorure de base azotée organique à une température supérieure à 100 °C et ne dépassant pas 160 °C.

WO 2004/018394 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern  
Ion No  
PCT/EP 03/10083A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C17/087 C07C19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 634 383 A (HOECHST AG) 18 January 1995 (1995-01-18) cited in the application page 4; claims; example 10	1-10
A	DE 44 45 529 C (HOECHST AG) 21 March 1996 (1996-03-21) page 3; claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2004

Date of mailing of the international search report

25/02/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International

Application No

PCT/EP 03/10083

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0634383	A	18-01-1995	DE 4323264 A1	19-01-1995
			DE 4339539 A1	24-05-1995
			CA 2127732 A1	13-01-1995
			DE 59404512 D1	11-12-1997
			DK 634383 T3	27-07-1998
			EP 0634383 A1	18-01-1995
			ES 2111211 T3	01-03-1998
			GR 3026013 T3	30-04-1998
			JP 7149678 A	13-06-1995
			SG 46638 A1	20-02-1998
			US 5969199 A	19-10-1999
			US 5847245 A	08-12-1998
DE 4445529	C	21-03-1996	DE 4445529 C1	21-03-1996
			CA 2165632 A1	21-06-1996
			DE 59503156 D1	17-09-1998
			EP 0718260 A1	26-06-1996
			ES 2122427 T3	16-12-1998
			JP 8231473 A	10-09-1996
			US 5728884 A	17-03-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande No  
PCT/EP 03/10083

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C07C17/087 C07C19/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 634 383 A (HOECHST AG) 18 janvier 1995 (1995-01-18) cité dans la demande page 4; revendications; exemple 10	1-10
A	DE 44 45 529 C (HOECHST AG) 21 mars 1996 (1996-03-21) page 3; revendications	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

**\* Catégories spéciales de documents cités:**

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*S\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bonnevalle, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande

File No

PCT/EP 03/10083

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0634383 A	18-01-1995	DE 4323264 A1	19-01-1995
		DE 4339539 A1	24-05-1995
		CA 2127732 A1	13-01-1995
		DE 59404512 D1	11-12-1997
		DK 634383 T3	27-07-1998
		EP 0634383 A1	18-01-1995
		ES 2111211 T3	01-03-1998
		GR 3026013 T3	30-04-1998
		JP 7149678 A	13-06-1995
		SG 46638 A1	20-02-1998
		US 5969199 A	19-10-1999
		US 5847245 A	08-12-1998
DE 4445529 C	21-03-1996	DE 4445529 C1	21-03-1996
		CA 2165632 A1	21-06-1996
		DE 59503156 D1	17-09-1998
		EP 0718260 A1	26-06-1996
		ES 2122427 T3	16-12-1998
		JP 8231473 A	10-09-1996
		US 5728884 A	17-03-1998